

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—149355

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月20日

C 09 D 5/18

7167—4 J

B 01 J 21/04

7202—4 G

発明の数 1

21/06

7202—4 G

審査請求 未請求

21/08

7202—4 G

23/02

7624—4 G

23/40

7624—4 G

23/84

6674—4 G

27/18

7059—4 G

27/20

7059—4 G

31/06

7059—4 G

35/02

7624—4 G ※

(全 6 頁)

⑭ 自己浄化型被覆物部材

器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭54—58435

⑯ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑰ 出 願 昭54(1979)5月11日

門真市大字門真1006番地

⑱ 発 明 者 西野敦

⑲ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

最終頁に続く

門真市大字門真1006番地松下電

明 細 書

1

1、発明の名称

自己浄化型被覆物部材

2、特許請求の範囲

(1) 耐熱性樹脂製の支持物に結合被覆された被覆表面を有し、前記被覆表面が酸化触媒、耐熱性結合剤を含有することを特徴とする自己浄化型被覆物部材。

(2) 支持物が、雲母、マイカタルク、メタ硅酸カルシウム、硅藻土、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、黒鉛、炭酸カルシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の耐熱性補強材を用いて構成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の自己浄化型被覆物部材。

(3) 酸化触媒がチタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、希土類の化合物、およびパラジウムおよび白金ならびにこれら混合物からなる群から選ばれた酸化触媒を含有していることを特徴とする特許請求の範囲

2

第1項又は第2項記載の自己浄化型被覆物部材。

(4) 耐熱性結合剤がフェノール樹脂、シアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、硅素樹脂、スチレン樹脂、弗素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ポリスチレンテレフタレート樹脂、硅酸塩、磷酸塩、アルミン酸石灰、シリカゾル、アルミナゾルの群から選ばれた少なくとも一種以上用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項のいずれか記載の自己浄化型被覆物部材。

3、発明の詳細な説明

本発明は特定の支持物の表面に、特定の被覆用組成物を塗布してなる酸化反応に対して優れた触媒作用を有する自己浄化型被覆物部材を提供するものである。

近年、省資源、省エネルギーの社会背景と、各種家庭用の家電機器類において取扱い容易なものがヒットする市場動向から、調理家電分野でも電気調理器具、ガス調理器具ともに、自己浄化型被覆層を有する調理器がブームを呼んでいる。

特に、1978年から電気オーブンと電子レンジの機能を一体化した電子レンジオーブンが一台で多機能を有することから調理器具分野のヒット商品となり、なかでも電子レンジオーブンに自己浄化型被覆層を有するものが調理器のベストセラー商品として市場で好評を博している。

これら市販の調理器に採用されている自己浄化型被覆層の公知技術として、スタイルズの方法（米国特許3266477号）が最初に紹介され、この技術の改良方法として、ステーション法（特公昭49-33088号）と、モアランド法（特公昭49-17832号）と、これら先行技術を触媒の高性能化と自己浄化被覆層の皮膜強度、耐食性の改善を試みた方法（特開昭52-127913号）等がある。

これら公知技術のすべてが自己浄化型被覆層の支持物として、珪瑯用銅板、アルミナイズ銅板、アルミニウム板を用いている。したがって前記公知技術は、支持用金属パネルの表面に、金属の防蝕と、自己浄化型被覆層とを結合させる目的で先

ずグラントコートを高温度で焼成し、その表面層に酸化触媒とフリットのような無機結合材とを含有した自己浄化型被覆層を焼成している。したがって先行技術の支持物は強い剛性を有し、またマイクロ波を反射または吸収する性質を有するものである。

しかるに本発明の主な目的は、電子レンジオーブンのオープン庫内上部に設けられているマイクロ波の導入口等に設けるための自己浄化型被覆物部材を提供するものである。

現在好評を博している市販の電子レンジオーブンにおいて、オープン庫内の金属性パネル部分には、自己浄化型被覆層が設けられているが、マイクロ波の導入口（マグネトロンで発生されたマイクロ波は導波管を経て電子レンジオーブンの庫内上面に設けられたマイクロ波導入口よりオープン庫内に均等拡散されるよう構成されている）に取りつけられている導入口板には、自己浄化型被覆層が全く処理されていない。このため電子レンジオーブンを使用していると、マイクロ波導入口の

導入口板のみが調理物に汚染され、黒く変色し、調理器が不潔であるだけでなく、次の調理に影響をおよぼしたり、マイクロ波の均等拡散に影響したりしていた。したがって清潔で、クリーンで、高速調理をコマーシャルポイントとしている電子レンジオーブンにおいては、このマイクロ波導入口板の調理による汚染は深刻である。

しかし従来公知の技術は前記のように、金属製支持物の上に自己浄化型被覆層を設けているため、これら先行技術ではマイクロ波導入口板に応用することができない。

電子レンジオーブンのマイクロ波導入口板に自己浄化型被覆物を導入するために必要な条件を挙げると、1、マイクロ波を反射したり、吸収することなく、透過すること。2、調理温度200～300℃の耐熱性を有すること。3、オープンキャビティと導入口板の取付け作業に耐える十分な強度と柔軟性を有すると共に、調理サイクルの際に生じるオープンキャビティと導入口板との膨張収縮を充分吸収し得る強度を有すること。4、導

入口板の庫内側に自己浄化型被覆層を形成し得る機械的、化学的、熱的に安定な材料であること、等である。

次に本発明の構成と従来公知の構成とを第1図を用いて比較する。

第1図aは先行技術の自己浄化型被覆層の断面図で、b, cは本発明のマイクロ波透過性自己浄化型被覆層の断面図を示すものである。

第1図aにおいて1は金属製支持物で、前記のように珪瑯用銅板、アルミナイズ銅板、アルミニウム板が主に用いられ、この支持物1の両面に支持物の酸化腐蝕防止と触媒層との結合を兼ねたグラントコート層2を両面に焼成被覆形成せしめ、この片表面に酸化触媒とガラス状フリットからなる自己浄化型被覆層3を焼成形成させている。このような従来の構成法では、マイクロ波の導入口板として用いると、マイクロ波を吸収したり、反射させるので、マイクロ波をオープン庫内に導入することができない。これに対して本発明法では、第1図b, cに示すように、支持物として、例え

7. -
 ばガラス繊維と珪素樹脂からなる複合材で構成した支持物4の表面に、酸化触媒と耐熱性結合剤からなるマイクロ波透過性の自己浄化型被覆層5を積層被覆形成させる。この際支持物4の上面に触媒層5を直接結合させる第1図bの様な構成と、第1図cの様に支持物4の表面に結合層6を設け、その後触媒層5を結合させる方法とがあり、第1図のb法とは支持物4の材質、触媒層5の材質により任意に選択することができる。



次に本発明に用いる特定の材料について詳述する。

本発明で用いる支持物4は前述のようにマイクロ波透過性でなくてはならないので、従来公知の金属材料や剛性に優れマイクロ波を吸収するセラミックス材料を用いることはできない。マイクロ波透過性で、導入口板の前記の必要条件を満足せしめる耐熱性補強材として、雲母、マイカタルク、メタ珪酸カルシウム、珪藻土、炭素繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、黒鉛、炭酸カルシウムなどのマイクロ波透過性で、耐熱性を有

し、化学的に安定で、多少柔軟性を有するものが適している。第1図cの様な構成に用いる場合には、上記材料の中で炭素繊維、ガラス繊維、シリカ繊維などは単一材料として本発明の支持物として充分用いることが可能である。

しかし、上記の耐熱性で柔軟性を有するセラミックス繊維質は長期使用に耐え得るだけの機械的強度がなお不充分である。

したがって本発明の目的に合う支持物としては、セラミックス系耐熱繊維と耐熱性樹脂からなる複合材が最適である。

第2図に本発明に用いるマイクロ波導入口板にかなった複合材の断面を示したもので、第2図aは積層構造を有する複合材で、第2図bはブリッキング法による複合材で、第2図aの支持物4は耐熱性セラミックス材7と耐熱性結合剤8の積層構造で構成されている。第2図bはマイクロ波透過性で耐熱性を有する耐熱性セラミックスの粉体あるいは単繊維9を耐熱性結合剤8で前もって充分混合したものを、本発明のマイクロ波導入口

9. -
 板に適した形状の平板状に成形プレスしたものである。

本発明の支持物用複合材に使用可能な耐熱性結合剤8の代表的なものは、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、珪素樹脂、ステレン樹脂、弗素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ポリステレンテレフタレート樹脂、珪酸塩、磷酸塩、アルミン酸石灰、シリカゾル、アルミナゾルの群の中から選ばれた少なくとも一種以上の耐熱性結合剤を用いることが好ましい。

次に本発明で用いる酸化触媒について述べる。本発明の主な目的は調理物から飛散する油、蛋白質、脂肪の様な有機系炭化水素化合物を200～300℃の調理温度で容易に触媒酸化するに必要な活性触媒が必要で、この目的に適合する触媒として、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、稀土類の化合物およびパラジウムおよび白金ならびにこれら混合物からなる群から選ばれた熱的安定な酸化触媒を最底一種以

10. -
 上含有している。これら触媒の中で最も好ましい触媒はマンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛の化合物およびこれらの互いの混合物で、特に好ましいものはこれら元素の1種または2種以上の原子価状態で混合するものである。また鉄や亜鉛のマンガノ酸塩、亜マンガノ酸塩等のような種々の酸化物および亜鉛・マンガノフェライトのような複合酸化物も本発明の酸化物触媒として極めて効果的である。

次に本発明の触媒層中に含有しているマット形成物について述べる。調理中に飛散する未燃焼性の種々の炭化水素化合物を本発明の自己浄化型被覆層の表面で効果的に触媒浄化させるためには、調理物より飛散して来る炭化水素化合物と触媒と空気中の酸素を効果的に接触できる構成が必要になる。その反面、触媒層の多孔度が調理器の使用に充分耐え得る表面強度、耐摩耗性を有してなければならぬ。このような触媒層の多孔質形成材として、マット形成物を添加する場合がある。この目的にかなう材料として、アルミナ、酸化チタ

ン、酸化珪素、酸化ジルコニウム、珪砂等の200～60メッシュの粒度のものが好ましく、また酸化触媒そのものをマット形成材用に粗く粉碎したものをを用いる場合もある。

酸化触媒、マット形成物との相互の結合および自己浄化型触媒層と支持物との結合には前記の耐熱性結合剤が用いられる。

マイクロ波透過性の支持物に、この自己浄化型被覆層を形成する方法は、先行技術のスプレイ法、ハケ塗り、ディップ法、静電塗装法、等のいずれの方法も可能であり、塗装の方式に応じて、酸化触媒、マット形成物、耐熱性結合剤の他に一時的な溶剤、可塑化剤、洗剤、湿潤剤、果濁剤を添加することにより、自己浄化型触媒層の塗装効率の改善と触媒の特性改善が期待できる。

次に本発明の具体的な実施例を述べるが実施例1～実施例4までは支持物の実施例を述べ、実施例5～実施例7までは触媒層の実施例を述べる

<実施例1>

耐熱性補強剤として、雲母と炭酸カルシウムを

用い、耐熱性樹脂としてポリスチレンテレフタレートを用い、雲母15部、炭酸カルシウム10部、ポリスチレンテレフタレート75部をブリミキシングをして、厚み800 μ mの薄板を成型し、マイクロ波導入口板用の支持物とする。

<実施例2>

耐熱性補強材として、ガラス繊維のチョップドストランド状25部、耐熱性樹脂としてシリコン樹脂75部で800 μ mの厚みの薄板状の支持物とする。

<実施例3>

耐熱性補強材として、ガラス繊維の平織状のものを1重量%のコロイド状シリカゾルに浸漬し、300℃で15分間乾燥したものと耐熱性樹脂としてフェノールホルムアルデヒド樹脂を用い、ガラス繊維と耐熱性樹脂の比が25:75になるようにして、ガラス繊維が5層積み重ねられた厚さ800 μ mのガラス繊維強化支持物を得る。

<実施例4>

耐熱性補強材として、朱子織のガラス繊維を20

重量%の珪酸ナトリウムに充填剤として酸化亜鉛を10重量%と湿潤剤微量とが添加された溶液中に含浸し、引上げ後ロールをかけ300℃で15分間乾燥を行ないマイクロ波導入口板用の支持物を得る。

上記実施例1～4のマイクロ波導入口板の支持物として、マイクロ波の反射も吸収もなく、調理温度の200～300℃には充分耐熱性を有し、調理サイクル数に対し、オープンキャビティと支持物との熱膨張差を充分吸収できる柔軟性と機械的強度を有している。また実施例として示さないが本文記載のその他の耐熱性樹脂と耐熱性補強材との組み合わせにより、上記4例と同等の効果の期待できる導入口板用の支持物を調製することが可能である。

次に支持物上の自己浄化型触媒層について実施例を述べる。

<実施例5>

酸化触媒として、マンガン酸化物と亜鉛マンガ

てアルミナ粉末15部、多孔質形成剤として炭酸アンモニウム5部、および耐熱性結合剤としてシリコン樹脂と弗素樹脂が8:2の割合で調製されたエナメル溶液60部に、弗素系の界面活性剤を用いてこれら触媒層形成用材料を60分間ボールミルで充分混合して、自己浄化型触媒のエナメル溶液を調製する。この触媒含有エナメル溶液を実施例1～4の支持物の上面に塗布し、130℃で乾燥後、385℃で20分間焼成すると、マイクロ波透過性の自己浄化型被覆層を得る。自己浄化型被覆層の厚みは使用目的により任意に変化できるが、通常焼成後の厚みが100～350 μ mになるようスプレー時に調製する。

<実施例6>

酸化触媒として二酸化マンガン、酸化鉄、酸化亜鉛の微粉末50部、マット形成材として酸化チタンと酸化カルシウムの平均粒度80メッシュのものを20部、耐熱性結合剤として磷酸ナトリウムの25重量%の溶液65部、粘土2部、界面活性剤微量を添加して、ボールミルで60分間充

分混合して、自己浄化型触媒のエナメル溶液を調製する。この触媒含有エナメル溶液を実施例1～4の支持物の上面に塗布し、130℃で30分間乾燥後、350℃で20分間焼成して実施例5と同様にマイクロ波透過性の自己浄化型被覆層を得る。

<実施例7>

酸化触媒として、亜マンガ酸亜鉛、酸化鉄、酸化クロム、亜鉛マンガフェライトからなる微粉末混合物50部、マット形成材として耐熱性珪砂の100メッシュ粒度のもの10部、耐熱性結合剤としてアルミン酸石灰を25部からなる混合物をシリカゾル5重量%溶液65部と界面活性剤を添加してボールミル中で60分間充分混合し、自己浄化型触媒のエナメル溶液を調整する。この触媒含有エナメル溶液を実施例1～4の支持物の上面に塗布して、130℃で30分間乾燥後、350℃で20分間焼成すると、実施例5～6と同様に、マイクロ波透過性の自己浄化型被覆層を得る。

本発明のマイクロ波透過性の自己浄化型触媒層の触媒浄化能を比較するために、マイクロ波は透過しないが従来法の珪砂用銅板上に焼成した自己浄化型触媒層の有する触媒浄化能とを比較対照させた。

表1の実施例の結果から理解できるように、本発明のマイクロ波透過性の自己浄化型触媒層は触媒層の焼成が400℃以下の比較的低温焼成であるため、焼成にあたって触媒体の有する活性表面をそれ程焼結することなく高表面積に維持できるため、従来法に比較して極めて触媒浄化能が優れていることが認められる。

次に表1の実施例1～11の本発明の自己浄化型触媒被覆物を松下電器産業㈱の電子レンジオーブンNX-8700のマイクロ波導入口に取りつけ1年間の実用テストを行なった結果、触媒層のない支持物を導入口板としたものは、3カ月経過後から調理物により黒く汚染され、不潔となり、マイクロ波の効率にも若干影響を与えるようになってきたが、本発明による自己浄化型触媒層

次に本発明の自己浄化型被覆層の浄化能を具体的な実施例で示すために、支持物の例として実施例1～4の支持物を用い、自己浄化型触媒層として実施例5～7のものをを用い、支持物と自己浄化型被覆層との結合方法として、第1図bと第1図cの二方法を用い、これら支持物、自己浄化型被覆層、結合方法の組合せを下記の表1の実施例の如く組み合わせ、それぞれの触媒性能の比較を行なった。

触媒性能の加速促進寿命試験の比較方法として、支持物の厚み800μm上に自己浄化型触媒200μmの厚さになるよう支持物上に積層付着させ、300～350℃で焼成して調製した4cm×9cmの大きさを有するマイクロ波透過性自己浄化型被覆層の試験片を準備し、この試験片上にサラダ油を1回当たり50μl/回を点在させ、250℃で30分間反応させ、この操作を何回か繰返し、触媒層を有する試験片の上が油によりワニス化し触媒能がなくなるまでの浄化回数をワニス化までの触媒浄化回数とし表1に記入した。

を被覆した導入口板はいずれも1年経過後もほとんど汚れが目立つことなく清潔で、きれいな調理がなお継続して可能であることが判明した。

上記本文詳述の如く本発明の方法は電子レンジオーブンのマイクロ波導入口板上に触媒被覆層を設け、電子レンジオーブンを長期間、清潔に、マイクロ波の効率の低下もなく高速調理を可能にする極めて工業的価値大なるものである。

なお本発明は電子レンジオーブンのマイクロ波導入口板について詳述したが、これ以外の応用としては各種調理器のドアー部材、各種調理器の耐熱性樹脂で構成された部材の表面処理に用いることができる。また各種石油燃焼機器の気化部の表面処理として、本発明の自己浄化型被覆層を有する物品が環境温度220～330℃の温度雰囲気で使用される場合に、タール生成物質を極めて効果的に触媒浄化できる。

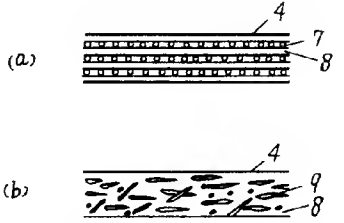
表 1

| a | b | | | c | | | d | e |
|----|--------|------|------|----------|--------|---------|------|------|
| | 耐熱性被覆材 | 支持物 | 気液相 | 自己浄化型被覆層 | マトリクス物 | 耐熱性の結合剤 | | |
| 1 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 2 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 3 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 4 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 5 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 6 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 7 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 8 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 9 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 10 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 11 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 12 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |

第 1 図



第 2 図



4、図面の簡単な説明

第1図は自己浄化型被覆物部材の構成断面図で、aは従来例、b、cはそれぞれ本発明の実施例を示す。第2図a、bはそれぞれ本発明の支持物の実施例を示す断面図である。

4……支持物、5……自己浄化型被覆層、6……結合層、7……耐熱性セラミックス材、8……耐熱性結合剤、9……粉体あるいは単繊維。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 09 D 5/00 7167-4 J

- ⑦発 明 者 曾根高和則
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
- ⑦発 明 者 木村邦夫
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
- ⑦発 明 者 渡辺善博
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内